

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 19 713 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 23 C 16/34
C 23 C 16/06
C 23 C 14/14
C 23 C 16/52
F 16 J 9/26
F 02 F 5/00

⑯ Aktenzeichen: P 44 19 713.6
⑯ Anmeldetag: 6. 6. 94
⑯ Offenlegungstag: 8. 12. 94

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

07.06.93 JP 5-163185

⑯ Anmelder:

Teikoku Piston Ring Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Sroka, P., Dipl.-Ing.; Feder, H., Dr.; Feder, W.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 40545
Düsseldorf

⑯ Erfinder:

Miyazaki, Satomichi, Okaya, Nagano, JP;
Yamashita, Nobuyuki, Shiojiri, Nagano, JP; Tanaka,
Shoji, Shiojiri, Nagano, JP; Fukutome, Hiroto,
Okaya, Nagano, JP; Tamagaki, Hiroshi, Kobe,
Hyogo, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Gleitelement und Verfahren zu seiner Herstellung

⑯ Eine Zwischenschicht und ein Härtungsschicht werden auf der äußeren Umfangsfläche eines Kolbenringes durch einen Ionen-Plattierungsprozeß gebildet. Die Zwischenschicht ist zusammengesetzt aus mindestens einem der Stoffe wie Cr, Cr₂N und CrN. Der Härtungsschicht ist zusammengesetzt aus einem Hartbeschichtungsmaterial, das 3 bis 20 Gew.-% Sauerstoff in einem flüssigen Lösungszustand in einer Kristallstruktur von CrN enthält und eine Vickershärte von 1600 bis 2200 hat.

DE 44 19 713 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10.94 408 049/604

20/37

DE 44 19 713 A 1

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Gleitelemente, beispielsweise Kolbenringe für Verbrennungskraftmaschinen, und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Gleitelemente.

10

Beschreibung des Standes der Technik

Um die Maschinenleistungen zu erhöhen und Abgasemissionen herabzusetzen sind die Anforderungen an Kolbenringe insbesondere im Hinblick auf die rauen Arbeitsbedingungen beträchtlich erhöht worden. Viele 15 Maschinen, bei denen die Gleitflächen gemäß üblichen Verfahren, z. B. Hartverchromen und Nitridbehandlung, oberflächenbehandelt worden sind, sind im Hinblick auf derartige rauhe Betriebsbedingungen nicht dauerhaft genug. Es ist bereits eine Hartbeschichtung aus Materialien wie TiN und CrN unter Anwendung physikalischer Dampfablagerungsprozesse vorgeschlagen worden. So ist insbesondere ein dicker Film aus CrN verwendet 20 worden, um den Anforderungen Maschinen mit erhöhter Lebensdauer zu genügen.

Ein CrN-Film hat ausgezeichnete Abrieb- und Verschleißfestigkeiten. Dieser Film ist einfach in der Massenherstellung und in Filmdicken von mehr als 30 µm verfügbar. Da der CrN-Film spröde ist, führen während des Betriebes hohe Dauerbeanspruchungen auf die Gleitflächen zu Rissen, die ein Abschälen bzw. Abblättern des Filmes nach sich ziehen können.

Ausgehend davon haben die Anmelder bereits früher ein Hartbeschichtungsmaterial mit verbesserten Gleiteigenschaften und einer verbesserten Festigkeit auf der Basis von CrN und ein mit diesem Hartbeschichtungsmaterial beschichtetes Gleitelement vorgeschlagen (siehe US-Patentanmeldung Ser. Nr. 8/207 049).

Dieses Hartbeschichtungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß 3 bis 20 Gew.-% Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in einer Kristallstruktur von CrN enthalten ist, wobei die Vickers-Härte des Hartbeschichtungsmaterials im Bereich von 1600 bis 2200 liegt. Die Oberflächen von Gleitelementen, die mit einem Härtungsfilm beschichtet sind, der aus diesem Hartbeschichtungsmaterial zusammengesetzt ist, haben einen verbesserten Verschleißwiderstand und eine hohe Zähigkeit bzw. Festigkeit. Das Auftragen des Hartbeschichtungsmaterials kann durch Ionen-Plattierung erfolgen.

Da bei der Ionen-Plattierung Stickstoffgas und Sauerstoffgas als Prozeßgase verwendet werden, wird jedoch die Basismaterialoberfläche des Gleitelementes durch das Sauerstoffgas oxidiert. Dadurch wird die Haftung 35 zwischen der Basismaterialoberfläche und dem Härtungsfilm verringert.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Gleitelement mit einem Härtungsfilm, der verbesserte Gleiteigenschaften und eine erhöhte Festigkeit des CrN-Filmes auf mindestens der Gleitfläche mit einer hohen Haftung an der Basismaterialoberfläche hat, und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Gleitelementes zu schaffen.

Das erfundungsgemäße Gleitelement weist eine Zwischenschicht auf mindestens einer Gleitfläche des Gleitelementes und einen Härtungsfilm auf dieser Zwischenschicht auf, wobei diese Zwischenschicht zusammengesetzt ist aus mindestens einem der Stoffe wie Cr (Chrom), Cr2N (Dichromditrid), und CrN (Chromnitrid), während der Härtungsfilm zusammengesetzt ist aus einem Hartbeschichtungsmaterial, welches 3 bis 20 Gew.-% Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in einer Kristallstruktur von CrN enthält, wobei dieser Film eine Vickers-Härte von 1600 bis 2200 hat.

Das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines derartigen Gleitelementes umfaßt die Schritte der Bildung einer Zwischenschicht auf mindestens einer Gleitfläche des Gleitelementes mittels eines Ionen-Plattierungsprozesses, wobei Chrommetall als eine Verdampfungsquelle verwendet wird, und anschließende Bildung eines Härtungsfilmes auf dieser Zwischenschicht ebenfalls durch einen Ionen-Plattierungsprozeß, wobei Chrommetall als Verdampfungsquelle und Stickstoffgas und Sauerstoffgas als Prozeßgase verwendet werden.

Der Ionen-Plattierungsprozeß zur Bildung der Zwischenschicht kann ohne ein Prozeßgas durchgeführt werden, oder mit Stickstoffgas als einem Prozeßgas.

Wenn bei dem Ionen-Plattierungsprozeß zur Bildung der Zwischenschicht Stickstoffgas als das Prozeßgas verwendet wird, kann der Ionen-Plattierungsprozeß einen Prozeß, bei dem die Ionen-Plattierung ohne Zufuhr von Stickstoffgas in die Ionen-Plattierungsatmosphäre durchgeführt wird, und einen Prozeß umfassen, bei dem die Ionen-Plattierung mit Stickstoffgaszufuhr in die Ionen-Plattierungsatmosphäre erfolgt. Die Ionen-Plattierung kann bei verschiedenen Gasdrücken erfolgen, indem man den Druck des Stickstoffgases in der Ionen-Plattierungsatmosphäre verändert.

Aufgrund dieser Maßnahmen erhält der Härtungsfilm eine erhöhte Abriebfestigkeit und eine erhöhte Festigkeit und Zähigkeit insgesamt, da der Härtungsfilm zusammengesetzt ist aus einem Hartbeschichtungsmaterial, das die oben beschriebenen Mengen an Sauerstoff in einem flüssigen Lösungszustand in dem CrN-Material enthält.

Da die Zwischenschicht unter dem Härtungsfilm liegt, wird die Basismaterialoberfläche des Gleitelementes gegen Oxidieren durch das Sauerstoffgas geschützt, das bei dem Auftragen des Härtungsfilmes während des Ionen-Plattierungsprozesses verwendet wird. Als ein Ergebnis davon hat der Härtungsfilm ein gutes Haftvermögen an dem Gleitelement. Aus diesen Gründen hat das erfundungsgemäße Gleitelement eine ausgezeichnete

Haltbarkeit

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die obigen und weitere Ziele und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der folgenden detaillierten Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen. 5

Fig. 1 ist ein teilweiser Längsschnitt eines Kolbenringes einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2 zeigt in schematischer Darstellung den Aufbau einer Lichtbogen-Ionen-Plattierungsvorrichtung.

Fig. 3(a) zeigt teilweise im Schnitt die Kontur einer Stift-Auf-Zylinder-Reibungstestmaschine. 10

Fig. 3(b) ist eine Seitenansicht von Fig. 3(a).

Fig. 4 ist ein Diagramm, welches die mittels einer Stift-Auf-Zylinder-Reibungstestmaschine ermittelten Versuchsergebnisse zeigt.

Fig. 5 zeigt ein Röntgendiagramm des Härtungsfilmes, der zusammengesetzt ist aus einem Hartbeschichtungsmaterial, das 23 Gew.-% Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in einer Kristallstruktur von CrN 15

enthält.

Fig. 6 ist ein Röntgendiagramm entsprechend Fig. 5 mit einem Sauerstoffgehalt des Hartbeschichtungsmaterial von 10 Gew.-%.

Fig. 7 ist ein Längsschnitt, der den Aufbau einer Hochoberflächendruck-Abriebtestmaschine zeigt.

Fig. 8 ist ein Diagramm, das die mittels einer in Fig. 7 dargestellten Maschine erhaltenen Versuchsergebnisse zeigt.

Fig. 9(a) ist eine Darstellung, die das Auftreten von Rissen in der äußeren Umfangsfläche des Kolbenringes zeigt, und zwar im Rahmen eines durch Eindruckversuch durchgeführten Haftversuches.

Fig. 9(b) ist eine Darstellung, die das Auftreten von Rissen und Abschälungen in der äußeren Umfangsfläche des Kolbenringes zeigt, und zwar im Rahmen eines durch Eindruckversuch durchgeführten Haftversuches. 25

Fig. 10 ist ein teilweiser Längsschnitt eines Kolbenringes einer abgewandelten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Fig. 11 ist ein teilweiser Längsschnitt eines Kolbenringes einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 12 ist ein teilweiser Längsschnitt eines Kolbenringes einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung. 30

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Fig. 1 zeigt einen Kolbenring 1 mit einem rechteckigen Querschnitt. Der Kolbenring 1 kann aus Stahl, Gußeisen, Titan oder einer Titanlegierung und dergleichen bestehen. Die äußere Umfangsfläche des Kolbenringes 1 ist mit einer Zwischenschicht 2 und einem Härtungsfilm 3 beschichtet, die mittels eines Lichtbogen-Ionen-Plattierungsprozesses aufgetragen worden sind. 35

Die Zwischenschicht 2 besteht aus einem der folgenden Filme.

- (1) Cr-Film
- (2) Cr₂N-Film
- (3) CrN-Film
- (4) Film, zusammengesetzt aus Cr und Cr₂N
- (5) Film, zusammengesetzt aus Cr₂N und CrN. 45

Die Zwischenschicht 2 verhindert, daß die Basismaterialoberfläche während des Auftragens des Härtungsfilmes 3 durch Ionen-Plattierung durch das Sauerstoffgas oxidiert wird. Es bestehen keine speziellen Einschränkungen hinsichtlich der Dicke der Zwischenschicht 2, wobei eine Dicke innerhalb eines Bereiches von 0,1 µm bis 15 µm vorteilhaft ist.

Der Härtungsfilm 3 ist aus einem Hartbeschichtungsmaterial zusammengesetzt, das 3 bis 20 Gew.-% Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in einer Kristallstruktur von CrN enthält und das eine Vickers-Härte von 1600 bis 2200 hat. Die Dicke des Härtungsfilmes 3 liegt vorzugsweise in einem Bereich von 10 µm bis 70 µm. 50

Der Lichtbogen-Ionen-Plattierungsprozeß ist ein solcher, bei dem ein Filmmaterial der verdampfenden Quelle (Kathode) verdampft und durch Vakuum-Lichtbogenentladung ionisiert wird, um einen Film auf der Oberfläche des Substrates zu bilden. Dieser Lichtbogen-Ionen-Plattierungsprozeß ist gekennzeichnet durch eine hohe Ionisierungsrate des Dampfes, wodurch die Bildung eines hoch-haftfähigen, hoch-dichten Filmes ermöglicht wird.

Eine Basisausrüstung eines Lichtbogen-Ionen-Plattierungsapparates wird unter Bezugnahme auf Fig. 2 beschrieben. Eine Kathode (Verdampfungsquelle) 11, die aus einem Filmmaterial zusammengesetzt ist, und ein Substrat 12, auf dem ein Film gebildet werden soll, werden in einer Vakuumkammer 10 untergebracht. Die Kathode 11 ist an eine außerhalb der Vakuumkammer 10 installierte Lichtbogen-Erzeugungsquelle 13 angeschlossen, und eine in der Zeichnung nicht dargestellte Anode ist an die Lichtbogen-Erzeugungsquelle 13 angeschlossen. An das Substrat 12 wird eine von einer Vorspannungsquelle 14 erzeugte, negative Vorspannung angelegt. Die Vakuumkammer 10 ist mit einem an eine Prozeßgasquelle angeschlossenen Gaseinlaß 15 und mit einem an eine Pumpe angeschlossenen Auslaß 16 versehen. 60

Zu Beginn der Lichtbogenentladung zwischen der Kathode 11 und der Anode in der Vakuumkammer 10 wird demzufolge der Lichtbogen in einem Punkt (Lichtbogenansatzpunkt) auf der Oberfläche der Kathode 11

5 konzentriert, und er bewegt sich willkürlich und schnell auf der Oberfläche der Kathode 11. Die Energie des Lichtbogenstromes (einige 10- bis einige 100-Ampere), die in dem Lichtbogenansatzpunkt konzentriert ist, verdampft und ionisiert augenblicklich das Material der Kathode 11, um Metallionen 12 zu erzeugen, die in den Vakuumraum freigegeben werden. Danach beschleunigt eine an das Substrat 12 angelegte negative Vorspannung die Metallionen 17, so daß diese sich zusammen mit den reaktionsfähigen Gasen 18 dicht gepackt an der Oberfläche des Substrates ablagern, um dadurch eine extrem feine Beschichtung zu erzeugen.

6 Das oben beschriebene Lichtbogen-Ionen-Plattierungsgerät kann dazu benutzt werden, die Zwischenschicht 2 auf dem Kolbenring zu bilden.

10 Wenn die Zwischenschicht 2 durch Ionen-Plattierung abgelagert wird, wird die Oberfläche des Kolbenringes vor der Ionen-Plattierung gereinigt. Der Kolbenring als Substrat 12 wird dabei mittels eines in der Vakuumkammer 10 befindlichen (nicht dargestellten) Heizgerätes auf etwa 400°C erhitzt. Anschließend wird für mehrere Minuten der Metallionenbeschuß mit einer Vorspannung von 600 bis 1000 Volt durchgeführt, um den Oxidfilm auf der Oberfläche des Kolbenringes zu entfernen. Dabei steigt die Temperatur des Kolbenringes auf etwa 15 600°C an. Wenn anschließend die Vorspannung schrittweise verringert wird, beginnt die Ablagerung etwa vom 300-Volt-Niveau an.

15 Wenn die Zwischenschicht 2 ein Cr₂N-Film, ein CrN-Film, ein aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter oder ein aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film ist, kann die Zwischenschicht 2 dadurch gebildet werden, daß man bei der Ionen-Plattierung Chrommetall als das Kathodenmaterial und Stickstoffgas als das Prozeßgas verwendet.

20 Die Zusammensetzung der Zwischenschicht 2 kann in Abhängigkeit von dem Druck des Stickstoffgases in der Vakuumkammer 10 variiert werden. Im folgenden sind einige Typen der Zwischenschicht aufgelistet. Die Zwischenschicht wird jeweils von einem niedrigeren Type, wenn der Druck des Stickstoffgases höher wird.

Film, zusammengesetzt aus Cr und Cr₂N

25 ↓ Film, zusammengesetzt aus Cr₂N und CrN (der prozentuale Anteil von Cr₂N ist größer als der Anteil von CrN.)

↓ Film, zusammengesetzt aus CrN und Cr₂N (der prozentuale Anteil an CrN ist größer als der Anteil an Cr₂N.)

30 ↓ CrN-Film

35 Das Verhältnis zwischen dem Druck des Stickstoffgases und der Zusammensetzung der Zwischenschicht 2 ist in Tabelle 1 angegeben. In Tabelle 1 ist die Druckeinheit des Stickstoffgases in mTorr angegeben, und die Einheit der Vorspannung ist in Volt angegeben. Die Ziffer jeweils unterhalb der Zwischenschicht in Tabelle 1 gibt die Vickers-Härte der Zwischenschicht an.

Tabelle 1

| 40 | Druck des Stickstoffgases | Vorspannung | | | | | |
|----|---------------------------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| | | 0 | 2 | 3 | 5 | 10 | 30 |
| | 1 | Cr ₂ N 1627 | — | — | — | — | Cr ₂ N 1820 |
| 45 | 3 | — | — | — | — | — | Cr ₂ N + CrN 1845 |
| | 5 | — | — | — | — | — | CrN + Cr ₂ N 1900 |
| 50 | 10 | CrN 1125 | CrN 1192 | CrN 1258 | CrN 1317 | CrN 1355 | CrN 1654 |
| | 15 | CrN 946 | CrN 1030 | CrN 1103 | CrN 1111 | CrN 1251 | CrN 1582 |
| 55 | 20 | CrN 853 | CrN 942 | CrN 1035 | CrN 1098 | CrN 1157 | CrN 1441 |
| | 30 | CrN 428 | CrN 492 | CrN 625 | CrN 754 | CrN 886 | CrN 1173 |

60

Wenn die Zwischenschicht 2 ein Cr-Film ist, wird die Ionen-Plattierung mit Chrommetall als Kathodenmaterial ohne Benutzung eines Prozeßgases durchgeführt.

65 Nachdem eine vorgeschriebene Dicke der Zwischenschicht 2 auf dem Kolbenring erreicht ist, wird die Ionen-Plattierung durchgeführt, indem Stickstoffgas und Sauerstoffgas als Prozeßgase in die Vakuumkammer 10 des Lichtbogen-Ionen-Plattierungsgeräte eingeleitet werden, wodurch auf der vorher gebildeten Zwischenschicht des Kolbenringes ein Hartfilm gebildet wird, der zusammengesetzt ist aus einem harten Beschichtungsmaterial, welches Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in dem CrN enthält.

Die Steuerung der Sauerstoffkonzentration erfolgt durch Einstellen des Sauerstoffpartialdruckes während des Ionen-Plattierungsprozesses. Wenn der Sauerstoffpartialdruck erhöht wird, nimmt die Sauerstoffkonzentration zu.

Die Steuerung der Härte des Härtungsfilmes, der aus einem Hartbeschichtungsmaterial, welches Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in dem CrN enthält, kann durch Einstellen des Sauerstoffpartialdruckes und Einstellen der Vorspannung während des Ionen-Plattierungsprozesses erfolgen. Wenn der Sauerstoffpartialdruck erhöht wird, nimmt die Filmhärte zu (siehe Tabelle 2). Zusätzlich erhöht sich bei ansteigender Vorspannung auch die Filmhärte (siehe Tabelle 3).

Tabelle 2

| Vorspannung: 5 V | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|----|
| Sauerstoffkonzentration (%) | Härte d. Härtungsfilms (HV0,1) | |
| 7,3 | 1838 | 15 |
| 10,0 | 2059 | 20 |
| 13,3 | 2131 | |

Tabelle 3

| Sauerstoffkonzentration: 7,3% | |
|-------------------------------|------------------------|
| Vorspannung (V) | Härte d. Härtungsfilms |
| 3 | 1776 |
| 5 | 1838 |
| 10 | 1854 |

Um die Zähigkeit bzw. Festigkeit des obengenannten Härtungsfilmes 3, der aus einem Hartbeschichtungsmaterial zusammengesetzt ist, das Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in CrN enthält, zu ermitteln, wurde eine Stift-Auf-Zylinder-Reibungstestmaschine benutzt, um einen Filmzähigkeitsbzw. Filmfestigkeitsermittlungsversuch durchzuführen. Die Grundzüge des Testes, bei dem eine Stift-Auf-Zylinder-Reibungstestmaschine benutzt wird, wird im folgenden unter Bezugnahme auf Fig. 3 beschrieben.

Der Kolbenring 1 wird entlang einer Achse eines Rotors 20 auf die Oberseite der äußeren Umfangsfläche 21 des Rotors 20 (Eisengußmaterial: JIS FC 250) aufgelegt, der um die Horizontalachse rotiert. Eine Last P wird auf den Kolbenring 1 zur Einwirkung gebracht, um den Kolbenring 1 gegen die äußere Umfangsfläche 21 des Rotors 20 zu drücken. In diesem Zustand wird der Rotor 20 in Drehung versetzt, wobei dem Kontaktbereich zwischen dem Kolbenring 1 und dem Rotor 20 Schmieröl zugeführt wird.

Die Gleitgeschwindigkeit wurde gemessen, sobald Risse in dem Härtungsfilm 3 des Kolbenringes 1 auftraten, wenn die Geschwindigkeit des Rotors 20 verändert wurde. Die Messung wurde für acht Arten von Kolbenringen (vier Arten von erfindungsgemäßen Kolbenringen und vier Arten von Vergleichskolbenringen) durchgeführt, die jeweils unterschiedliche Sauerstoffmengen in dem Härtungsfilm aufwiesen. Die Dicke des Härtungsfilms des bei der Messung verwendeten Kolbenringes betrug 50 µm und die Rauigkeit des Filmes betrug 0,6 µmRZ. Die Zwischenschicht war ein CrN-Film, und die Dicke der Zwischenschicht betrug 7,6 µm.

Die Messung des Sauerstoffs in dem Härtungsfilm erfolgte hauptsächlich durch ESMA (Elektronenstrahl-Mikroanalyse), und sie wurde bestätigt durch ESCA (Elektronenspektroskopie für chemische Analyse). Die Testbedingungen waren wie folgt:

Schmieröl: Hi-Diesel S3 10W Maschinenöl (NIPPON OIL CO., LTD.)

Last (P): 2,2680 kg (5 pounds)

Gleitgeschwindigkeit: Verändert in einem Bereich von 0 m/s bis 7 m/s

Temperatur: Raumtemperatur

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse des Tests und Fig. 4 ist eine Diagrammdarstellung der gleichen Ergebnisse.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

| Sauerstoffgehalt des Härtungsfilmes (Gew.-%) | Gleitgeschwindigkeit bei der Risse im Härtungsfilm auftraten (m/s) |
|---|---|
| 5 | |
| 0,0 | 3,5 |
| 0,9 | 5,0 |
| 2,9 | 5,5 |
| 10 | |
| 4,4 | 7,0 oder mehr |
| 8,5 | 7,0 oder mehr |
| 10,4 | 7,0 oder mehr |
| 15,7 | 7,0 oder mehr |
| 23,0 | 5,0 |

15 Keine Risse traten auf bei einer Gleitgeschwindigkeit von 7 m/s für Härtungsfilm-Sauerstoffgehalte von 4,4, 8,5, 10,4 und 15,7 Prozent.

Wie es sich aus den Testergebnissen in Fig. 4 ergibt, verbesserte sich die Zähigkeit bzw. Festigkeit des Films während des Gleitens, wenn Sauerstoff in dem CrN enthalten war.

20 Um eine ausreichende Zähigkeit bzw. Festigkeit in dem Härtungsfilm gemäß der bevorzugten Ausführungsform zu erhalten, wurde der Sauerstoffgehalt in dem CrN auf 3,0 oder mehr Gewichtsprozent eingestellt. Wie es sich aus Fig. 5 ergibt, zeigt, wenn der Sauerstoffgehalt 23 oder mehr Gew.-% betrug, das Auftreten von Spitzen für Cr₂O₃ (Dichromtrioxid) wie auch für CrN in dem Röntgenstrahl-Diffraktionsmuster (Röntgenstrahlröhre: Kupfer) eine Verschlechterung der Filmzähigkeit bzw. Filmfestigkeit. Es wurde daher eine obere Sauerstoffgrenze von 20 Gew.-% festgelegt. Fig. 6 zeigt das Röntgenstrahl-Diffraktionsmuster (Röntgenstrahlröhre: Kupfer), wenn der Sauerstoffgehalt 10 Gew.-% betrug, wobei für Cr₂O₃ keine Diffraktionsspitzen auftraten. CrN hat eine Kristallstruktur vom NaCl-Typ. Cr₂O₃ hat eine orthorombische Kristallstruktur.

Der Härtungsfilm, der aus einem Hartbeschichtungsmaterial zusammengesetzt ist, welches Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in CrN enthält, ist nicht hochdicht und enthält Defekte, wie z. B. Löcher, bei einer Härte weniger als HV 1600. Da ein Abschälen während des Herstellungsprozesses bei einer Härte über HV 2200 auftreten kann, wurde die Filmhärte innerhalb des Vickers-Härtebereiches von 1600 bis 2200 festgelegt.

Um die Abriebegenschaften des Härtungsfilmes, der aus einem Hartbeschichtungsmaterial zusammengesetzt ist, welches Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in CrN enthält, zu ermitteln, wurde danach eine Abriebtestmaschine für hohen Oberflächendruck benutzt. Der Aufbau einer derartigen Testmaschine wird im folgenden unter Bezugnahme auf Fig. 7 beschrieben.

Ein Stator 30 hat eine kreisförmige Aussparung an einer Oberfläche, die einem noch zu beschreibenden Rotor 31 gegenüberliegt. Eine Scheibe 32 (Eisengussmaterial: JIS FC 250) wird in der Ausnehmung befestigt. Die Scheibe 32 ist dem Rotor 31 zugewandt. Die Oberfläche der dem Rotor 31 gegenüberliegenden Scheibe 32 bildet eine flache, vertikale Oberfläche. Die Scheibe 32 ist in ihrem zentralen Teil mit einer axial zum Stator 30 ausgerichteten Öloffnung 33 versehen. Der Stator 30 ist mit einem Ölkanal 34 versehen, der schrägverlaufend in die Öloffnung 33 mündet. Schmieröl wird durch diese Öloffnung 33 und den Ölkanal 34 den Kontaktflächen zwischen der Scheibe 32 des Stators und noch zu beschreibenden Stiften 35 zugeführt.

Der Rotor wird um die Horizontalachse in Drehung versetzt und hat im Bereich der dem Stator 30 gegenüberliegenden Oberfläche eine kreisförmige Aussparung. Ein Stifthalter 36 ist konzentrisch zum Rotor in die Ausnehmung eingesetzt. Der Stifthalter 36 ist an der dem Stator 30 zugewandten Oberfläche mit vier Aufnahmen versehen, die auf dem gleichen Kreisbogen liegen und gleichmäßige Abstände voneinander haben. Die Stifte 35 (8 mm Durchmesser) werden als Teststücke in diese Aufnahmen eingesetzt und darin befestigt. Jeder Stift 35 ragt in Richtung des Stators 30 horizontal über die Oberfläche des Stifthalters 36 hinaus.

Die vorspringenden Endflächen der Stifte 35 sind mit verschiedenen Arten von Oberflächenbehandlungsfilm 37 versehen, und diese Endflächen sind in Kontakt mit der Oberfläche der Scheibe 32 des Stators 30.

Der Stator 30 wird mit einer Last P beaufschlagt, um die Scheibe 32 gegen die Stifte 35 zu drücken. Der Rotor 30 wird dann in Drehung versetzt, während Schmieröl durch die Öloffnung 33 und den Ölkanal 34 den Kontaktflächen zwischen den Stiften 35 und der Scheibe 32 zugeführt wird.

Bei sich ändernder Last P und konstant bleibender Gleitgeschwindigkeit des Rotors 31 wurde die Last gemessen, wenn der Stift 35 Abrieberscheinungen aufwies. Die Abriebversuche wurden unter den folgenden Versuchsbedingungen für Stifte (Vergleichsprüfung) durchgeführt, die jeweils einen Hartverchromungs-Plattierungsfilm, eine nitrierte Schicht aus rostfreiem Stahl und einen CrN-Film ohne Sauerstoffanteil in dem CrN enthielten, und andererseits einem Stift (gemäß der vorliegenden Erfindung), der einen CrN-Film aufwies, der auf einer Zwischenschicht aus Cr₂N (Filmdicke: 5,0 µm) gebildet worden war, wobei der CrN-Film Sauerstoff in einem flüssigen Lösungszustand in dem CrN enthielt.

Die Versuchsbedingungen waren wie folgt:
Schmieröl: Hi-Diesel S3 10W Maschinenöl (NIPPON OIL CO, LTD); Öltemperatur 80°C
Last (P): Anwachsend um 10 kgf, ausgehend von einer Anfangslast von 20 kgf, in Zeitintervallen von 3 Minuten.
Gleitgeschwindigkeit: 8 m/s konstant
Temperatur: Raumtemperatur
Wie es sich aus den Versuchsergebnissen gemäß Fig. 8 ergibt, ist es offensichtlich, daß der CrN-Film dem Hartverchromungs-Plattierungsfilm oder der Nitridschicht hinsichtlich des Abriebwiderstandes überlegen ist. Es ist weiterhin offensichtlich, daß ein CrN-Film, der erfindungsgemäß Sauerstoff in einem festen Lösungszustand

in CrN enthält, hinsichtlich des Abriebwiderstandes dem Film ohne Sauerstoff überlegen ist.

Als nächstes wurde die Haftung eines Härtungsfilm, der aus einem Hartbeschichtungsmaterial zusammengesetzt ist, welches Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in CrN enthält, unter Anwendung des Eindruckversuchs bestimmt. Der Eindruckversuch-Stempel und die auf die äußere Umfangsfläche des Kolbenringes aufgebrachte Last waren wie folgt:

Stempel: Diamant mit einem Konuswinkel von 120°

Last: 60 kg, 100 kg, 150 kg

Der Härtungsfilm, der aus einem Hartbeschichtungsmaterial zusammengesetzt war, welches Sauerstoff in einem festen Lösungszustand in CrN enthält, ist wie folgt gekennzeichnet:

Ionen-Plattierungsbedingungen:

Vorspannung 5 Volt

Sauerstoffanteil in der Atmosphäre: 10,0%

Filddicke: 50 µm

Filmhärte: HV_{0,1} 2059

Sauerstoffgehalt im Film: 11,3%

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse des Hafttests des obigen Härtungsfilms mit und ohne Zwischenschicht. In Tabelle 5 bedeutet das Zeichen "O" daß Risse 41 in der äußeren Umfangsfläche 40 des Kolbenringes (entsprechend Fig. 9(a)) aufgetreten sind, und das Zeichen "X" bedeutet, daß zusammen mit den Rissen 41 in der äußeren Umfangsfläche 40 des Kolbenringes auch Abschälungen (43 bezeichnet einen abgeschälten Bereich) auf der Peripherie einer Eindruckstelle 42 (entsprechend Fig. 9(b)) aufgetreten sind.

Tabelle 5

| Zwischenschicht Typs | Dicke (µm) | Last (kg) | | |
|-------------------------|------------|-----------|-----|-----|
| | | 60 | 100 | 150 |
| ohne Beschichtung | — | ○ | × | × |
| CrN | 0,5 | ○ | ○ | ○ |
| CrN | 7,6 | ○ | ○ | ○ |
| CrN | 10,0 | ○ | ○ | ○ |
| Cr ₂ N | 3,4 | ○ | ○ | ○ |
| Cr | 1,6 | ○ | ○ | ○ |

Fig. 10 zeigt einen Längsschnitt eines Teils eines Kolbenringes einer abgewandelten Ausführungsform der Erfindung. Ein Kolbenring 1 gemäß dieser Ausführungsform unterscheidet sich von dem in Fig. 1 dargestellten Kolbenring nur in den Bereichen, die mit der Zwischenschicht und dem Härtungsfilm beschichtet sind. Die Zwischenschicht 2 und der Härtungsfilm 3 sind an der äußeren Umfangsfläche und den Ober- und Unterseiten des Kolbenringes 1 mittels eines Lichtbogen-Ionen-Plattierungsprozesses gebildet worden.

Fig. 11 zeigt einen Längsschnitt eines Teiles eines Kolbenringes einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Ein Kolbenring 1 dieser Ausführungsform unterscheidet sich von dem in Fig. 1 abgebildeten Kolbenring nur hinsichtlich der Bereiche, die mit der Zwischenschicht und dem Härtungsfilm versehen sind. Die Zwischenschicht 2 und der Härtungsfilm 3 sind an der äußeren Umfangsfläche, den Ober- und Unterseiten und der inneren Umfangsfläche des Kolbenringes 1 mittels eines Lichtbogen-Ionen-Plattierungsprozesses gebildet worden.

Fig. 12 zeigt einen Längsschnitt eines Teils eines Kolbenringes einer weiteren abgewandelten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Ein Kolbenring 1 dieser Ausführungsform unterscheidet sich von dem in Fig. 1 dargestellten Kolbenring nur hinsichtlich der Struktur der Zwischenschicht. Die Zwischenschicht 2 des Kolbenringes dieser Ausführungsform hat eine Zweischichten-Struktur. Diese Zwischenschicht 2 ist ein Zweischichtenfilm, bestehend aus jeweils zwei der folgenden Filme: Cr-Film, Cr₂N-Film CrN-Film, aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter Film, und aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film.

Die Zwischenschicht 2 kann mit dem Lichtbogen-Ionen-Plattierungsgerät abgelagert werden, wobei Chrommetall als Kathodenmaterial und Stickstoffgas als ein Prozeßgas verwendet werden. Der Cr-Film kann mit dem Ionen-Plattierungsprozeß ohne Zufuhr von Sauerstoffgas in die Vakuumkammer 10 erfolgen. Die anderen Filmtypen können unter jeweils einem spezifischen Druck von in die Vakuumkammer 10 eingeleiteten Stickstoffgas gebildet werden.

Entsprechend können damit sowohl ein Cr-Film und ein weiterer Film (Cr₂N-Film, CrN-Film, aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter Film, oder aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film) in der im folgenden unter den Ziffern (1) oder (2) beschriebenen Weise gebildet werden.

(1) Zuerst erfolgt eine Ionen-Plattierung ohne Zufuhr von Stickstoffgas in die Vakuumkammer 10. Als nächstes erfolgt die Ionen-Plattierung, wobei Stickstoffgas in die Vakuumkammer 10 eingeleitet wird. In diesem Fall wird die Basismaterialoberfläche mit einem Cr-Film beschichtet, und ein weiterer Film (Cr₂N-Film, CrN-Film, aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter Film, oder aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film) auf dem Cr-Film abgelagert.

(2) Zuerst erfolgt eine Ionen-Plattierung, wobei Stickstoffgas in die Vakuumkammer 10 eingeleitet wird. Anschließend erfolgt eine Ionen-Plattierung, wobei das Stickstoffgas aus der Vakuumkammer 10 evakuiert

wird. In diesem Fall wird auf der Basismaterialoberfläche ein Film (Cr₂N-Film, CrN-Film, aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter Film, oder aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film) abgelagert, und ein Cr-Film wird auf diesem Film gebildet.

5 Ein Film, bestehend aus einer Kombination von jeweils zweien von einem Cr₂N-Film, CrN-Film, aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter Film, und aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film, kann in der unten beschriebenen Weise gebildet werden.

Die Ionen-Plattierung erfolgt bei einem spezifischen Druck des der Vakuumkammer 10 zugeführten Stickstoffgases, und sie wird fortgeführt, indem der Stickstoffdruck in der Vakuumkammer 10 verändert wird, um 10 einen unterschiedlichen Film zu bilden. Durch Veränderung des Drucks des Stickstoffgases können, wie oben erwähnt, unterschiedliche Filmtypen gebildet werden.

Während die Zwischenschicht gemäß Fig. 2 ein Zweischichtenfilm ist, kann die Zwischenschicht auch aus einem Dreischichten- oder Mehrschichtenfilm bestehen.

Während Fig. 12 ein Beispiel zeigt, bei dem die Zwischenschicht und der Härtungsfilm auf der äußeren 15 Umfangsfläche des Kolbenringes gebildet sind, können die Zwischenschicht und der Härtungsfilm auch die äußere Umfangsfläche und die Ober- und Unterseiten oder die äußere Umfangsfläche, die Ober- und Unterseiten und die innere Umfangsfläche bedecken.

Obwohl in den oben behandelten Ausführungsformen die Zwischenschicht und der Härtungsfilm auf einem 20 Kolbenring aufgetragen sind, sind diese Filme in ihrer Anwendung nicht auf Kolbenringe beschränkt. Diese Filme können dazu verwendet werden, um mindestens die Gleitfläche von anderen Gleitelementen, beispielsweise einem Stößel oder einem Nocken, zu beschichten, welche als Ventilantriebselemente einer Verbrennungskraftmaschine benutzt werden.

Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben 25 worden ist, ist es offensichtlich, daß die vorliegende Erfindung nicht auf die oben behandelten, bevorzugten Ausführungsformen beschränkt ist, so daß verschiedene Modifikationen möglich sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

- 30 1. Gleitelement, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einer Gleitfläche eine Zwischenschicht und auf dieser Zwischenschicht ein Härtungsfilm abgelagert sind, daß die Zwischenschicht zusammengesetzt ist aus mindestens einem der Materialien wie Cr, Cr₂N und CrN, und
- 35 2. Gleitelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein Cr-Film ist.
3. Gleitelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein Cr₂N-Film ist.
- 40 4. Gleitelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein CrN-Film ist.
5. Gleitelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter Film ist.
6. Gleitelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film ist.
- 45 7. Gleitelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein Mehrschichtenfilm ist, der aus zwei oder mehreren der Filme wie Cr-Film, Cr₂N-Film, CrN-Film, aus Cr und Cr₂N zusammengesetzter Film und aus Cr₂N und CrN zusammengesetzter Film besteht.
8. Gleitelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kolbenring ist, auf dem die besagten Filme abgelagert sind, und daß die Oberfläche, auf dem diese Filme abgebildet sind, eine äußere Umfangsfläche des Kolbenringes ist.
- 50 9. Gleitelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kolbenring ist, auf dem die besagten Filme abgelagert sind, und daß die Flächen, auf dem diese Filme gebildet sind, eine äußere Umfangsfläche, eine Oberseite und eine Unterseite des Kolbenringes sind.
10. Gleitelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kolbenring ist, auf dem die besagten Filme abgelagert sind, und daß die Flächen, auf denen diese Filme gebildet sind, eine äußere Umfangsfläche, eine Oberseite, eine Unterseite und eine innere Umfangsfläche des Kolbenringes sind.
- 55 11. Verfahren zur Herstellung eines Gleitelementes, dadurch gekennzeichnet, daß man auf mindestens einer Gleitfläche des Gleitelementes eine Zwischenschicht durch ein Ionen-Plattierungsprozeß, bei dem Chrommetall als eine Verdampfungsquelle verwendet wird, bildet, und daß man auf dieser Zwischenschicht einen Härtungsfilm bildet, indem Chrommetall als Verdampfungsquelle und Stickstoffgas und Sauerstoffgas als Prozeßgase benutzt werden.
12. Verfahren zur Herstellung eines Gleitelementes nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Bildung der Zwischenschicht Stickstoffgas als Prozeßgas bei dem Ionen-Plattierungsprozeß verwendet.
- 60 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionen-Plattierungsprozeß zur Bildung dieser Zwischenschicht einen Prozeß umfaßt, bei dem die Ionen-Plattierung ohne Zufuhr von Stickstoffgas in die Ionen-Plattierungsatmosphäre erfolgt, und einen Prozeß, bei dem die Ionen-Plattierung durchgeführt wird, indem Stickstoffgas in die Ionen-Plattierungsatmosphäre eingeleitet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionen-Plattierung bei unterschiedlichen Gasdrücken erfolgt, indem man den Druck des Stickstoffgases in der Ionen-Plattierungsatmosphäre während des Ionen-Plattierungsprozesses zur Bildung dieser Zwischenschicht verändert.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionen-Plattierung bei unterschiedlichen Gasdrücken erfolgt, indem man den Druck des Stickstoffgases in der Ionen-Plattierungsatmosphäre während des Ionen-Plattierungsprozesses zur Bildung dieser Zwischenschicht variiert. 5

Hierzu 9 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

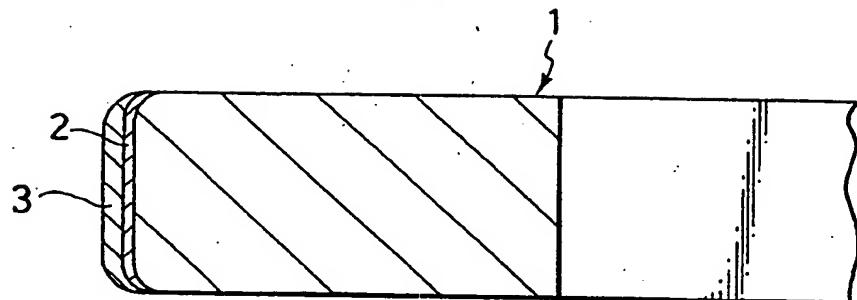


FIG. 2

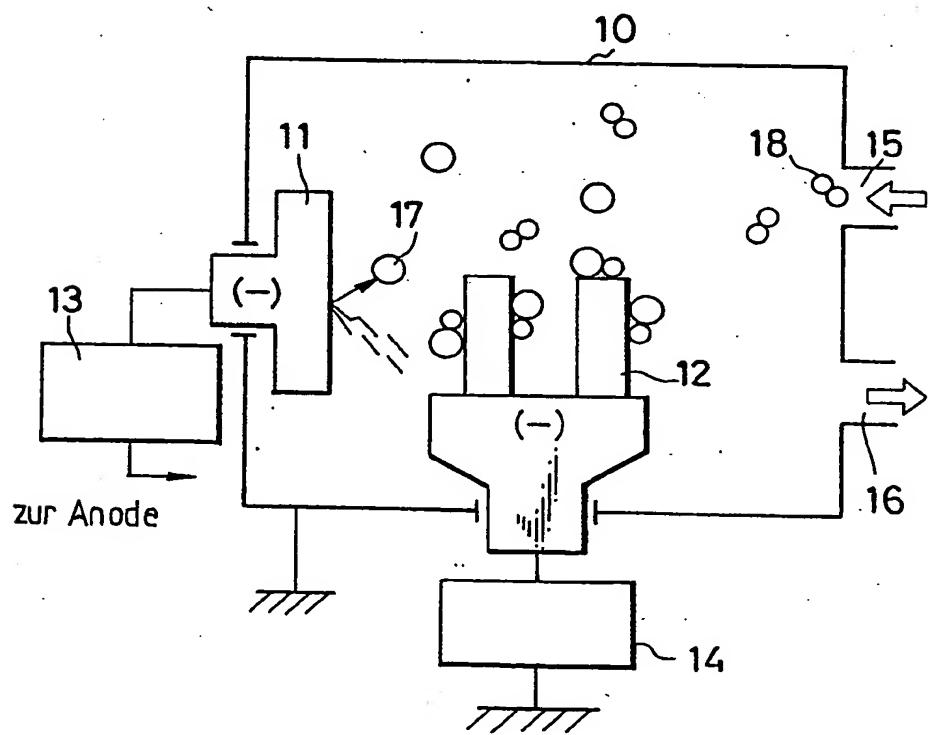


FIG. 3(a)

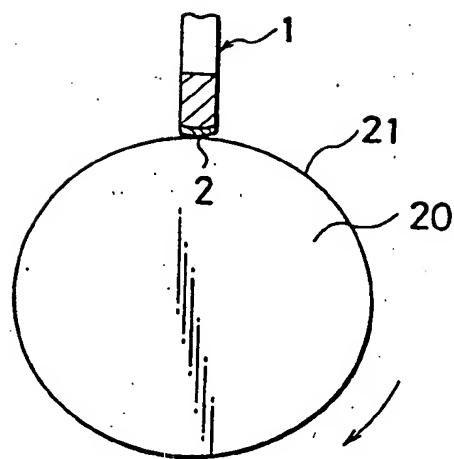


FIG. 3(b)

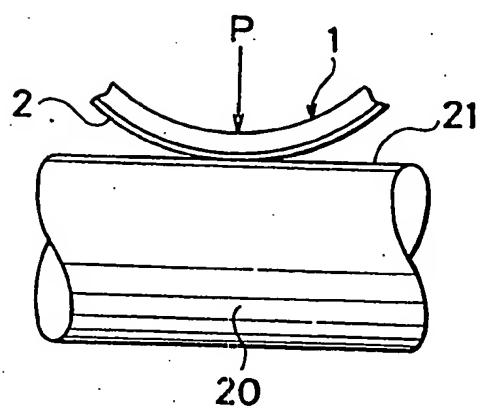


FIG. 4

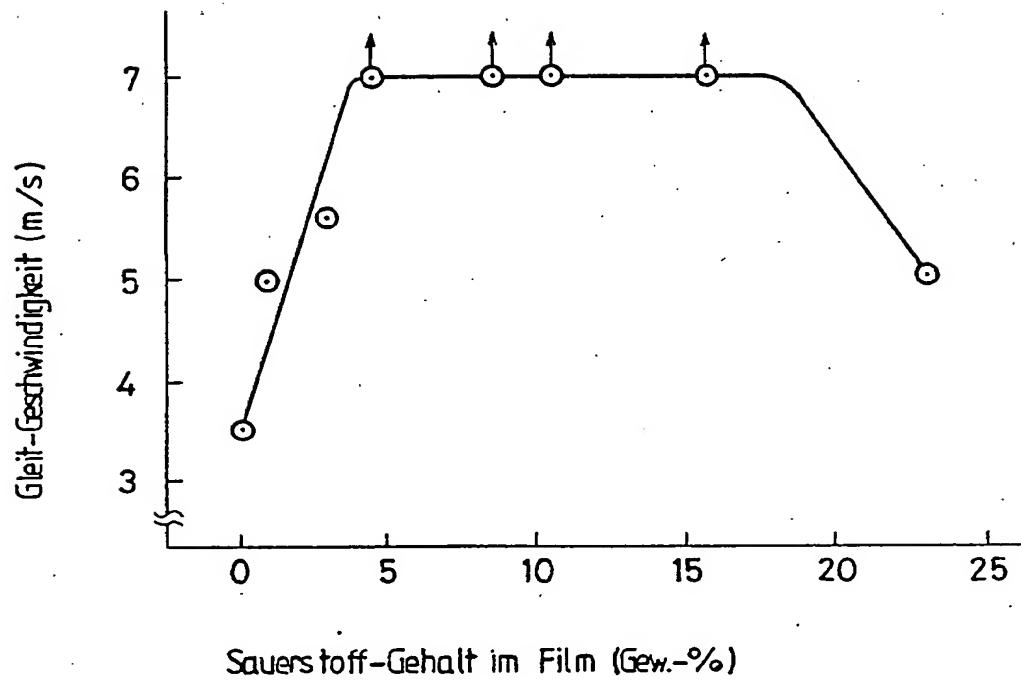


FIG. 5

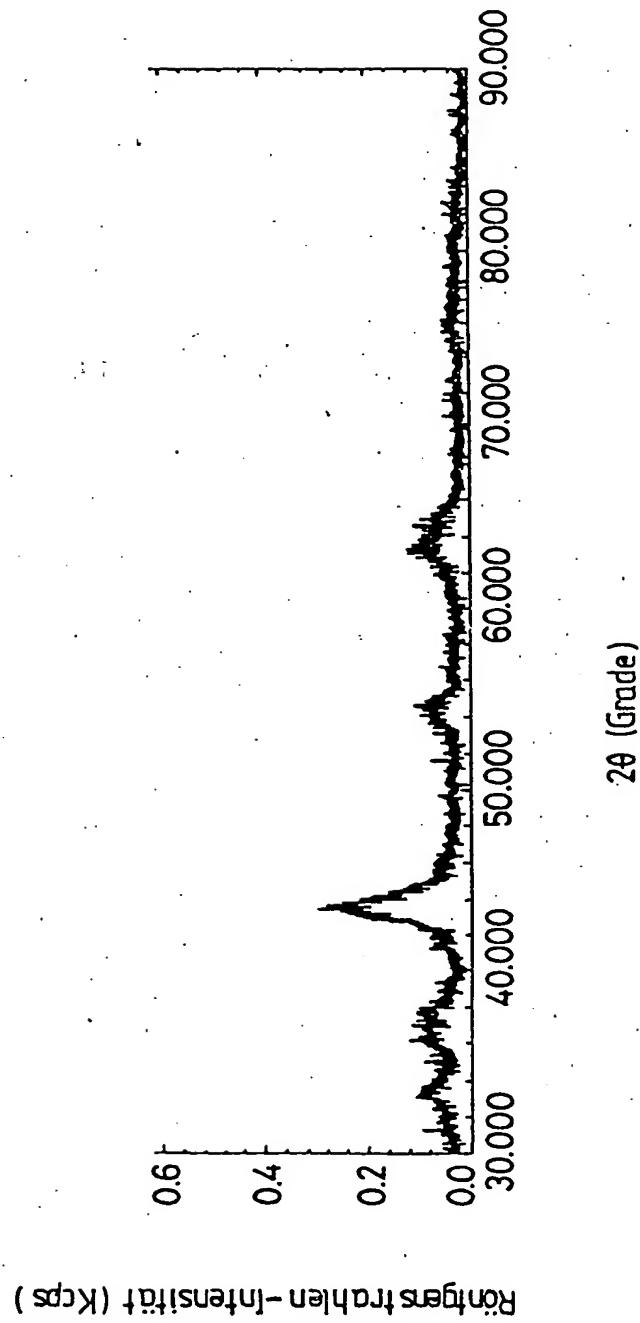


FIG. 6

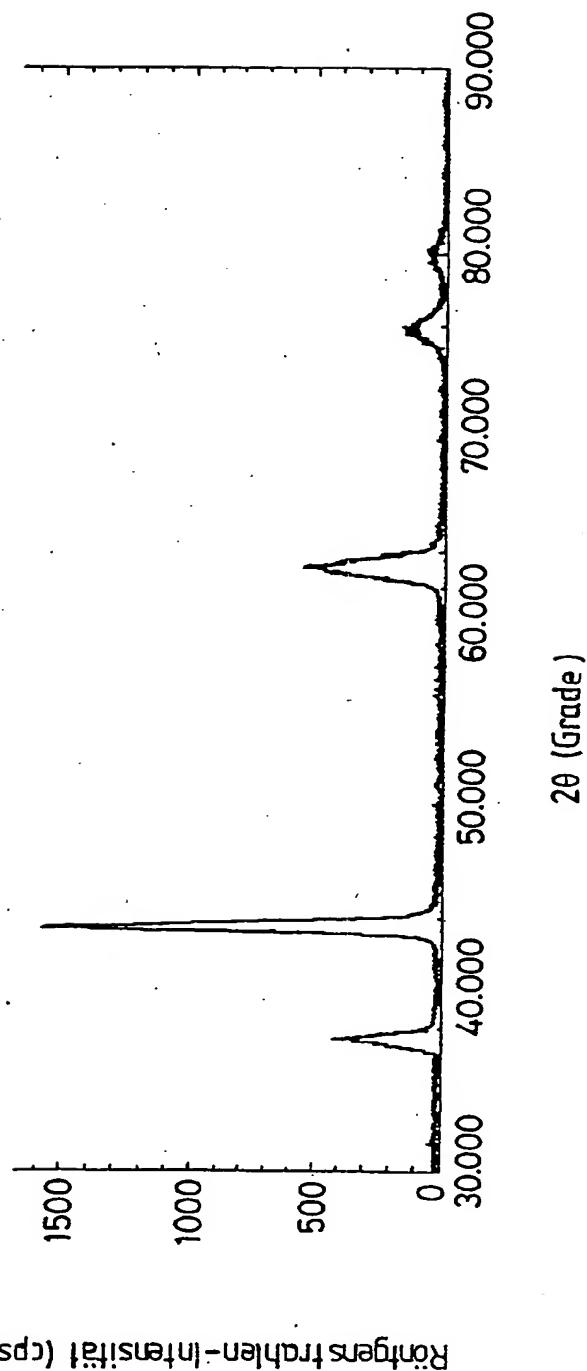


FIG. 7

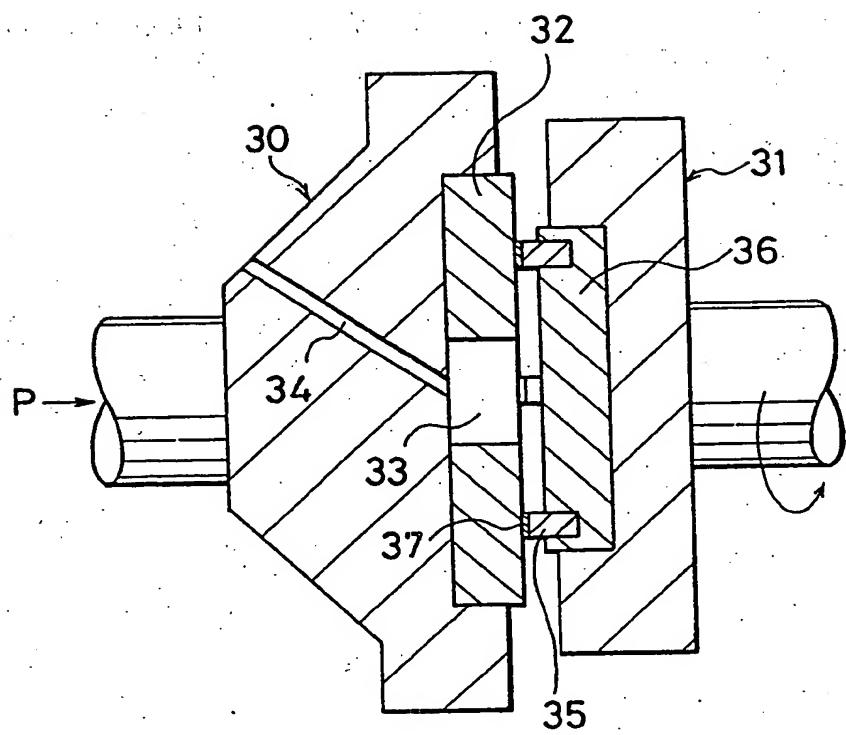


FIG. 8

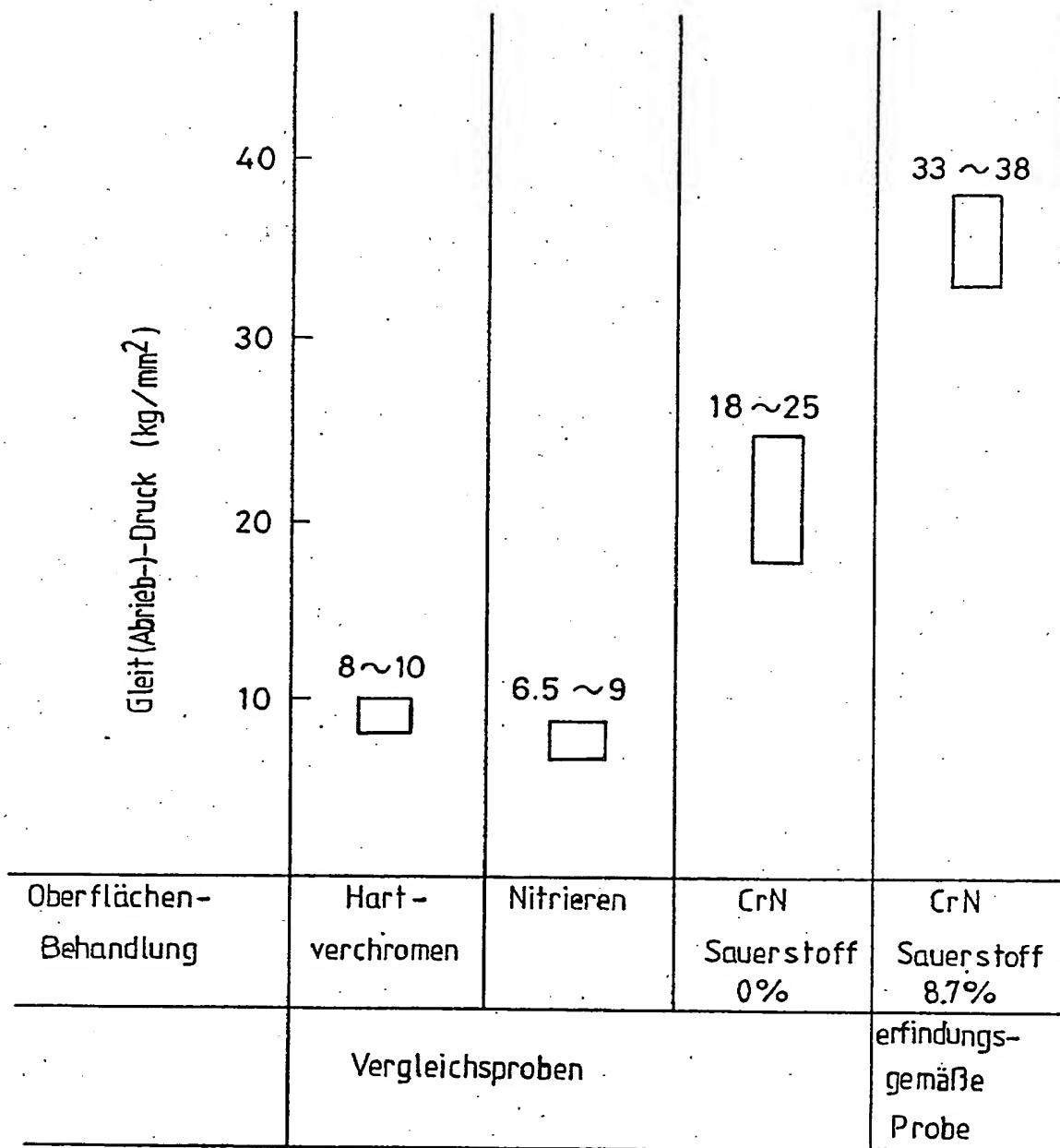


FIG. 9(a)

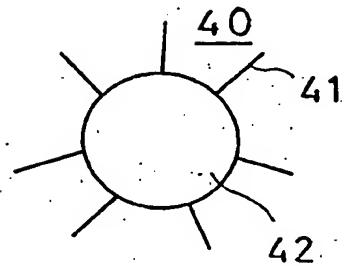


FIG. 9(b)

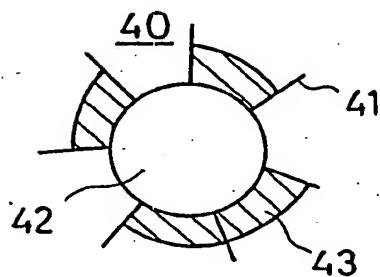


FIG. 10

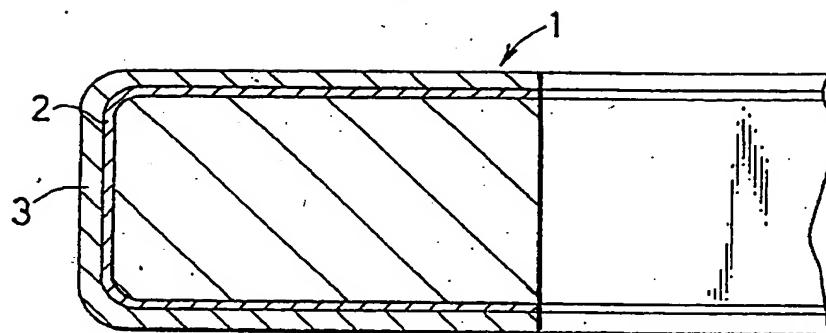


FIG. 11

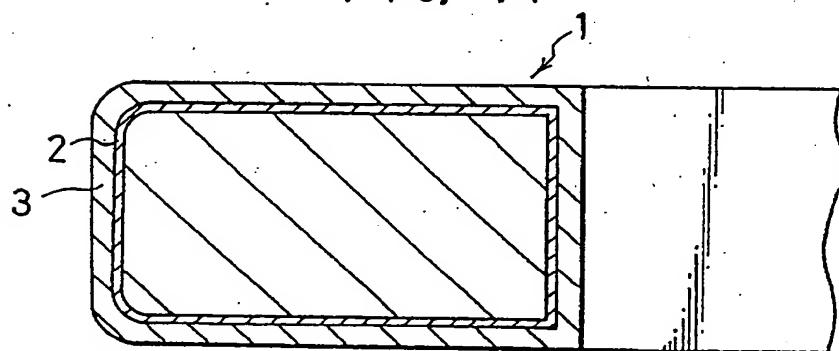


FIG. 12

